

PCT

ORGANISATION MONDIALE DE LA PROPRIETE INTELLECTUELLE
Bureau international

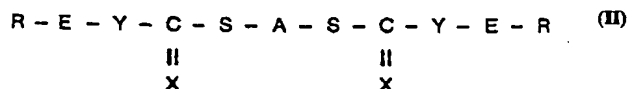
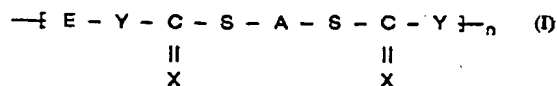


DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIEE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets ⁶ : C10M 119/18, 119/06, 173/02, C09K 7/02, C09D 7/12, E21B 33/13, C08G 81/02		A1	(11) Numéro de publication internationale: WO 97/09400
			(43) Date de publication internationale: 13 mars 1997 (13.03.97)
(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR96/01373 (22) Date de dépôt international: 6 septembre 1996 (06.09.96) (30) Données relatives à la priorité: 95/10517 8 septembre 1995 (08.09.95) FR (71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): RHONE-POULENC CHIMIE [FR/FR]; 25, quai Paul-Doumer, F-92408 Courbevoie Cédex (FR). (72) Inventeurs; et (75) Inventeurs/Déposants (US seulement): CORPART, Pascale [FR/FR]; 3, allée des Erables, F-95110 Sannois (FR). CHARMOT, Dominique [FR/FR]; 10, rue Colette-Audry, F-93310 Le-Pré-Saint-Gervais (FR). ADAM, Hervé [FR/FR]; 17, allée Beethoven, F-95470 Fosses (FR). (74) Mandataire: DUBRUC, Philippe; Rhône-Poulenc Chimie, Direction de la Propriété Industrielle, 25, quai Paul-Doumer, F-92408 Courbevoie Cédex (FR).		(81) Etats désignés: AL, AU, BB, BG, BR, CA, CN, CZ, EE, GE, HU, IS, JP, KP, KR, LK, LR, LT, LV, MG, MK, MN, MX, NO, NZ, PL, RO, SG, SI, SK, TR, TT, UA, US, UZ, VN, brevet ARIPO (KE, LS, MW, SD, SZ, UG), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG). Publiée Avec rapport de recherche internationale.	

(54) Title: USE OF MULTI-BLOCK COPOLYMERS AS THERMO-THICKENERS

(54) Titre: UTILISATION EN TANT QU'AGENTS THERMOEPAISSISSANTS DE COPOLYMERES MULTIBLOCS



(57) Abstract

The invention concerns the use as thermo-thickeners of multi-block copolymers of general formula (I) or (II), in which: E designates a polyoxyalkylene sequence, each alkylene member having at most 6 carbon atoms; A designates a water-soluble polymer sequence produced from at least one monomer selected from ethylene monomers; X is a sulphur or oxygen atom; Y is an oxygen atom or an -N-R' group, R' being a linear or branched alkyl group optionally comprising at least one heteroatom and a tertiary amine group, or a C₃-C₈ cycloalkyl radical, or an aryl, aralkyl or alkylaryl group; R is a linear or branched alkyl, aralkyl or alkylaryl group; and n is such that the molecular mass of the multi-block copolymers M_p is greater than 250 000 g/mol.

(57) Abrégé

La présente invention concerne l'utilisation en tant qu'agents thermoépaississants de copolymères multiblocs de formule générale (I) ou (II) dans lesquelles E représente une séquence polyoxialkylène, chaque chaînon alkylène ayant au plus 6 atomes de carbone, A représente une séquence polymère hydrosoluble issue d'au moins un monomère choisi parmi les monomères éthyléniques, X est un atome de soufre ou d'oxygène, Y est un atome d'oxygène ou un groupement -N-R', R' étant: un groupe alkyle linéaire ou ramifié, comprenant éventuellement au moins un hétéroatome et éventuellement un groupe amine tertiaire, ou un radical cycloalkyle en C₃-C₈, ou un groupe aryle, aralkyle ou alkylaryle, R est un groupe alkyle linéaire ou ramifié, aralkyle ou alkylaryle, n est tel que la masse moléculaire des copolymères multiblocs Mp est supérieur à 250 000 g/mol.

UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AT	Arménie	GB	Royaume-Uni	MW	Malawi
AT	Autriche	GE	Géorgie	MX	Mexique
AU	Australie	GN	Guinée	NE	Niger
BB	Barbade	GR	Grèce	NL	Pays-Bas
BE	Belgique	HU	Hongrie	NO	Norvège
BF	Burkina Faso	IE	Irlande	NZ	Nouvelle-Zélande
BG	Bulgarie	IT	Italie	PL	Pologne
BJ	Bénin	JP	Japon	PT	Portugal
BR	Brésil	KE	Kenya	RO	Roumanie
BY	Bélarus	KG	Kirghizistan	RU	Fédération de Russie
CA	Canada	KP	République populaire démocratique de Corée	SD	Soudan
CF	République centrafricaine	KR	République de Corée	SE	Suède
CG	Congo	KZ	Kazakhstan	SG	Singapour
CH	Suisse	LI	Liechtenstein	SI	Slovénie
CI	Côte d'Ivoire	LK	Sri Lanka	SK	Slovaquie
CM	Cameroun	LR	Libéria	SN	Sénégal
CN	Chine	LT	Lituanie	SZ	Swaziland
CS	Tchécoslovaquie	LU	Luxembourg	TD	Tchad
CZ	République tchèque	LV	Lettonie	TG	Togo
DE	Allemagne	MC	Monaco	TJ	Tadjikistan
DK	Danemark	MD	République de Moldova	TT	Trinité-et-Tobago
EE	Estonie	MG	Madagascar	UA	Ukraine
ES	Espagne	ML	Mali	UG	Ouganda
FI	Finlande	MN	Mongolie	US	Etats-Unis d'Amérique
FR	France	MR	Mauritanie	UZ	Ouzbékistan
GA	Gabon			VN	Viet Nam

UTILISATION EN TANT QU'AGENTS THERMOEPAISSISSANTS DE COPOLYMERES MULTIBLOCS

La présente invention a trait à des polymères possédant des propriétés thermoépaississantes en milieu aqueux.

On entend par polymères thermoépaississants, des polymères dont la viscosité en milieu aqueux reste constante ou augmente sur une large plage de température, contrairement aux polymères classiques dont la viscosité diminue très sensiblement avec l'élévation de la température.

Il a été décrit dans EP-A-583 814 des polymères présentant des propriétés thermoépaississantes, lesdits polymères se présentant sous la forme de copolymères constitués d'une chaîne parfaitement hydrosoluble sur laquelle d'autres segments présentant une transition hydrosoluble à une température critique appelée LCST (low critical soluble temperature) sont greffés. Au dessus de la température critique, les segments devenus hydrophobes ont tendance à s'associer ce qui conduit à la formation d'un réseau de masse moléculaire élevée et donc à une augmentation de viscosité ou du moins à une non diminution de viscosité créant la propriété thermoépaississante. Ainsi, dans l'art antérieur, il n'est possible d'obtenir des propriétés thermoépaississantes pour des polymères qu'à des températures supérieures à la température critique (LCST) des segments présentant la transition hydrosoluble/hydrophobe.

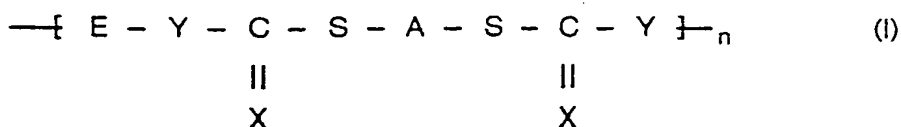
Or la température critique des segments exemplifiés de l'art antérieur peut être élevée, elle est par exemple supérieure à 100°C pour le polyoxyéthylène. L'effet thermoépaississant n'apparaît alors qu'à des températures pour lesquelles cet effet n'est pas toujours recherché. Ainsi, on ne peut pas utiliser certains polymères thermoépaississants dans des applications réalisées à faible température.

Une solution est d'utiliser lesdits polymères thermoépaississants en présence d'un sel qui permet de développer l'effet thermoépaississant à température plus basse. Cependant, l'introduction d'un sel n'est pas possible dans le cadre de certaines applications telles que des applications phytosanitaires ou celles de l'industrie du papier.

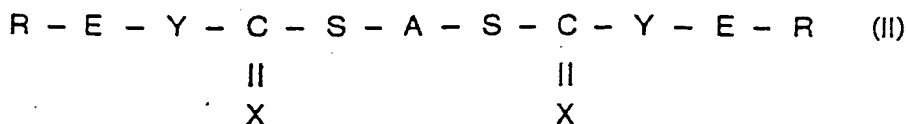
Un objet de l'invention est donc de proposer des polymères présentant des propriétés thermoépaississantes à une température inférieure à la température critique LCST des chaînons.

Un autre objet de l'invention est de proposer un moyen de contrôler la température d'apparition de l'effet thermoépaississant d'un copolymère dont la nature de la chaîne hydrosoluble et des chaînons est donnée.

Dans ce but, l'invention concerne l'utilisation en tant qu'agents thermoépaississants de copolymères multiblocs linéaires de formule générale (I) ou (II) :



5



10

dans lesquelles :

- E représente une séquence polyoxyalkylène, chaque chaînon alkylène ayant au plus 6 atomes de carbone,

- A représente une séquence polymère hydrosoluble issue d'au moins un monomère choisi parmi les monomères éthyléniques,

15

- X est un chalcogène,

- Y est un atome d'oxygène ou un groupement -N-R', R' étant :

. un groupe alkyle linéaire ou ramifié, comprenant éventuellement au moins un hétéroatome et éventuellement un groupe amine tertiaire, ou

. un radical cycloalkyle en C₃-C₈, ou

20

. un groupe aryle, aralkyle ou alkylaryle,

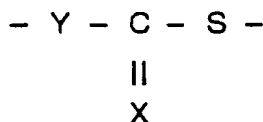
- R est un groupe alkyle linéaire ou ramifié, aralkyle ou alkylaryle,

- n est tel que la masse moléculaire des copolymères multiblocs Mp est supérieure à 250 000 g/mol, de préférence supérieure à 270 000 g/mol et encore plus préférentiellement supérieure à 400 000 g/mol.

25

Les copolymères selon l'invention sont linéaires et ne présentent pas de segment latéraux greffés sur la chaîne principale du type A. Ils présentent une alternance de séquences polymères polyoxyalkylène E et de séquences polymères hydrosolubles A issues de monomères type éthylénique, liées entre elles par une rotule :

30



35

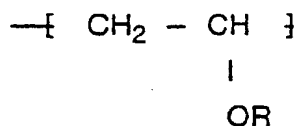
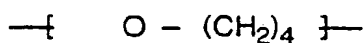
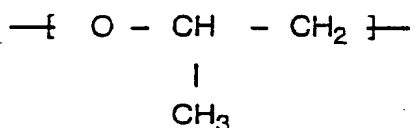
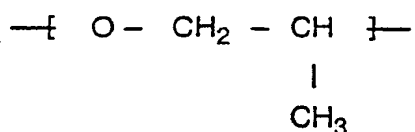
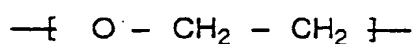
Dans les copolymères multiblocs selon l'invention, les séquences polyoxyalkylènes E présentent une température critique (LCST), tandis que les séquences polymères A sont hydrosolubles dans n'importe quel domaine de température.

Les copolymères utilisés doivent présenter une masse moléculaire supérieure à 250 000 g/mol, ladite masse moléculaire étant mesurée par gel-chromatographie (GPC) en phase aqueuse en équivalents polyoxyéthylène.

En général, on utilise les polymères multiblocs dont les séquences polyoxyalkylènes E comportent un nombre de motifs i d'au moins 25, de préférence d'au plus 1000, encore plus préférentiellement compris entre 200 et 400.

Selon l'invention et de manière préférentielle, on met en oeuvre des polymères multiblocs dont la teneur en poids T en séquences polyoxyalkylènes E est d'au moins 3 %, de préférence d'au plus 50 %, encore plus préférentiellement comprise entre 5 et 20 %.

Parmi les copolymères blocs selon l'invention, on citera tout particulièrement ceux de formule (I) ou (II) dont les chaînons des séquences polyoxyalkylènes E présentant une transition hydrosoluble/hydrophobe sont choisis parmi ceux de formules suivantes :



, R pouvant être un groupement méthyle ou éthyle.

D'une manière préférentielle, les séquences polyoxyalkylènes E sont des séquences polyoxyde d'éthylène.

Les séquences polymères hydrosolubles A peuvent être issues de la polymérisation de monomères éthyléniques hydrosolubles et en particulier vinyliques ou diéniques. Il peut s'agir par exemple des monomères éthyléniques hydrosolubles suivants :

- les monomères acryliques et méthacryliques choisis plus particulièrement parmi : l'acide acrylique ou méthacrylique,

- les acrylamides et leurs dérivés tels que les (meth)acrylamides, les N(monoalkyl)acrylamide ou les N(dialkyl)acrylamides,
- les acides fumarique ou maléique,
- les monomères sulfonés choisis parmi les sulfo-acétyl(meth)acrylates, l'acide 2, acrylamide-méthyl-propane sulfonique (AMPS) et ses alcalins, le vinylsulfonate, le méthallylsulfonate.

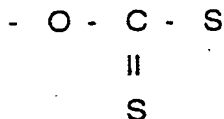
D'une manière avantageuse, les séquences A sont issues de la polymérisation de l'acide acrylique, de l'AMPS ou de l'acrylamide.

Les séquences hydrosolubles A peuvent avantageusement être issues de la polymérisation de monomères éthyléniques hydrosolubles et d'une faible quantité de monomères éthyléniques organosolubles. Cette faible quantité de monomères organosolubles permet de contrôler la solubilité des séquences hydrophiles A dans l'eau. Les quantités relatives de ces deux types de monomères dans les séquences A sont ajustées selon les connaissances de l'homme de l'art.

Ces monomères éthyléniques organosolubles peuvent être choisis parmi :

- les acrylates et les méthacrylates d'alkyle en C₁-C₁₂ tels que le méthacrylate de méthyle ou le méthacrylate de butyle,
- les monomères styrène tels que le styrène, l' α -méthylstyrène, le tertbutylstyrène et le vinyltoluène,
- les esters de vinyle, le butadiène, le chloroprène, l'isoprène, ...

De préférence, on utilise des copolymères multiblocs dans lesquels X est un atome de soufre et Y est un atome d'oxygène. Dans ce cas, on obtient des polymères multiblocs dont les séquences sont liées entre elles par des rotules disulfures de xanthate :



En général, la teneur en copolymère thermoépaississant dans le milieu à épaissir est d'au plus 15 % en poids, de préférence d'au moins 0.5 %.

Pour la synthèse des copolymères multiblocs selon l'invention, l'homme du métier peut mettre en oeuvre les techniques classiques de copolymérisation. En particulier, pour la synthèse de copolymères pour lesquels X est un atome de soufre et Y un atome d'oxygène (ce qui correspond à des polymères incorporant des groupes disulfure de xanthate), il peut reproduire la méthode décrite dans EP-A-0 539 256 déposée par la Demanderesse. Pour la préparation de copolymères pour lesquels X est un atome de soufre et Y un groupement N-R' (ce qui correspond à des polymères incorporant de

groupes disulfure de thiurame), il peut reproduire les méthodes décrites dans EP-A-0 342 073 et EP-A-0 418 118.

Les copolymères blocs selon l'invention peuvent être utilisés dans les applications dans lesquelles on souhaite maintenir un niveau de viscosité dans une large plage de température et d'application en présence de sel ou non.

On peut, par exemple, utiliser les copolymères décrits ci-dessus dans l'industrie papetière, dans l'industrie de la peinture, dans les fluides de nettoyage industriel, dans les fluides hydrauliques et particulièrement les lubrifiants à base aqueuse ou dans les fluides de forage et de cimentation des puits de pétrole.

On peut en particulier utiliser lesdits fluides dans l'industrie papetière dans les bains de couchage du papier en particulier pour les formulations aqueuses de couchage du papier ou dans les peintures industrielles pour le séchage des peintures par chauffage.

Les polymères utilisés selon l'invention présentent l'avantage d'avoir un effet thermoépaississant à une température inférieure à la température critique de leurs séquences polyoxyalkylènes sans qu'il y ait besoin d'ajouter un sel. Cet effet peut éventuellement être exacerbé par utilisation des copolymères en milieu basique, en ajoutant par exemple une base telle que la soude.

Les exemples suivants illustrent l'invention sans toutefois en limiter la portée.

EXEMPLES

Exemple 1 : copolymère multi-bloc PAA/POE de masse moléculaire 270 000 g/mol

Préparation :

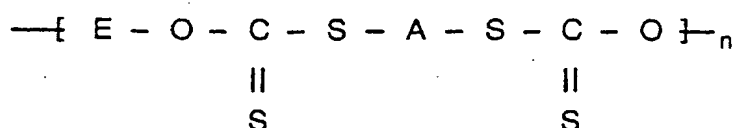
On prépare des feters disulfures de xanthate de polyoxyéthylène (POEX) de masse moléculaire 10 000 g/mol selon l'enseignement de la demande EP-A-0 539 256.

Puis, à partir de ces feters (POEX), on prépare, toujours selon l'enseignement de la demande EP-A-0 539 256, un copolymère multibloc polyacrylique/polyoxyéthylène (PAA/POE). Pour cela, 24 g des polyoxyéthylènes obtenus sont dissous dans 600 ml d'eau. Puis, la solution est portée à 75°C. 200 g d'acide acrylique en solution à 75 % dans l'eau et 0,6 g de persulfate d'ammonium sont ensuite ajoutés parallèlement pendant 2 heures. Le milieu réactionnel est maintenu à 75°C pendant 2 heures supplémentaires.

Le copolymère acide polyacrylique/polyoxyéthylène (PAA/POE) obtenu contient 12 % en poids de POE de masse 10 000 g/mol, donc dont le nombre de motifs i est de

227. Sa masse moléculaire est mesurée en équivalents polyoxyéthylène par GPC en phase aqueuse : elle est de 270 000 g/mol.

Ce copolymère multibloc incorporant des groupes disulfures de xanthate présente la formule suivante :



dans lequel :

- E est la séquence polyoxyde d'éthylène,
- A est une séquence polymère issu du monomère acide acrylique.

Propriété thermoépaississante :

Ce copolymère est dissous à 10 % dans l'eau. La solution est neutralisée à pH = 11 par ajout de soude, puis la viscosité Brookfield à 50 t/min est mesurée pour différentes températures. Les résultats sont rassemblés dans le tableau 1.

Tableau 1

T (°C)	Viscosité (mPa.s)
23	1720
33	1100
60	650
70	740
80	940

On observe que ce copolymère présente un effet thermoépaississant dès 70°C sans ajout de sel alors que les séquences polyoxyéthylène (POE) présentent une LCST supérieure à 100°C.

Exemple 2 : copolymère multi-bloc PAA/POE de masse moléculaire 400 000 g/mol

Un copolymère acide polyacrylique/polyoxyéthylène contenant 12 % en poids de POE de masse moléculaire 10 000 g/mol, soit un nombre de motifs i de 227, est obtenu selon le mode opératoire décrit dans l'exemple 1, mais avec 0,4 g de persulfate d'ammonium. Sa masse moléculaire en équivalents polyoxyéthylène est mesurée par GPC, elle est de 400 000 g/mol.

Après dissolution dans l'eau à raison de 10 % en poids, le pH est amené à 4 avec de la soude et la viscosité est mesurée en fonction de la température à l'aide d'un rhéomètre de type CARRI-MED.

5 Les résultats sont rassemblés dans le tableau 2.

Tableau 2

T (°C)	Viscosité (mPa.s)
40	900
50	800
55	1000
60	1900
70	5600

10 On constate qu'en absence de sel, on obtient un effet thermoépaississant dès 50°C.

Exemple comparatif 3 : copolymère multi-bloc PAA/POE de masse moléculaire 200 000 g/mol

15

20 Un copolymère acide polyacrylique/polyoxyéthylène contenant 12 % en poids de POE de masse moléculaire 10 000 g/mol, soit un nombre de motifs i de 227, est obtenu selon le mode opératoire décrit dans l'exemple 1, mais avec 1,5 g de persulfate d'ammonium. Sa masse moléculaire en équivalents POE est mesurée par GPC, elle est de 200 000 g/mol.

25 Ce copolymère est dissous à 10 % dans l'eau, la solution est neutralisée à pH = 11 par ajout de soude. Sa viscosité Brookfield à 50 t/min est mesurée en faisant varier la température en l'absence de sel et en présence de Na₂CO₃ à 18 % en poids dans la solution. Les résultats sont rassemblés dans le tableau 3.

30

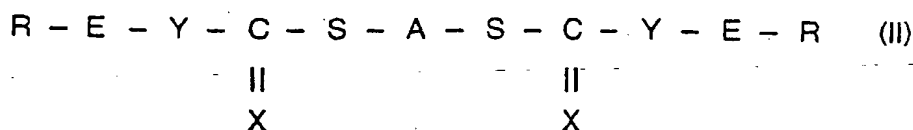
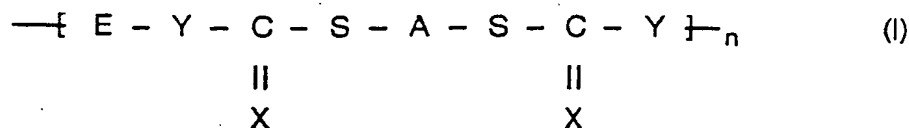
Tableau 3

T (°C)	Viscosité en présence de sel (mPa.s)	Viscosité en l'absence de sel (mPa.s)
23	24 400	140
33	21 000	72
50	18 000	42
70	23 600	34

- 5 On constate que ce copolymère multiblocs ne présente un effet thermoépaississant à une température inférieure à 100°C qu'en présence de sel.

REVENDICATIONS

1. Utilisation en tant qu'agents thermoépaississants de copolymères multiblocs de formule générale (I) ou (II) :



dans lesquelles :

- E représente une séquence polyoxyalkylène, chaque chaînon alkylène ayant au plus 6 atomes de carbone,

- A représente une séquence polymère hydrosoluble issue d'au moins un monomère choisi parmi les monomères éthyléniques,

- X est un atome de soufre ou d'oxygène,

- Y est un atome d'oxygène ou un groupement -N-R', R' étant :

. un groupe alkyle linéaire ou ramifié, comprenant éventuellement au moins un hétéroatome et éventuellement un groupe amine tertiaire, ou

. un radical cycloalkyle en C₃-C₈, ou

. un groupe aryle, aralkyle ou alkylaryle,

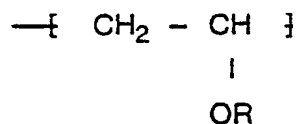
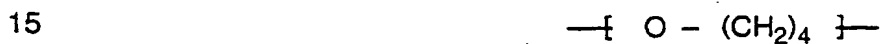
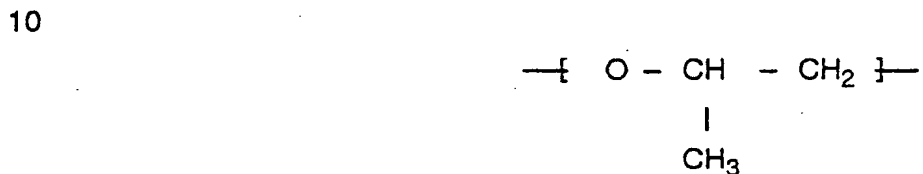
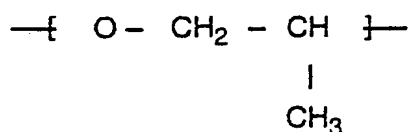
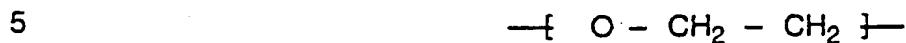
- R est un groupe alkyle linéaire ou ramifié, aralkyle ou alkylaryle,

- n est tel que la masse moléculaire des copolymères multiblocs Mp est supérieure à 250 000 g/mol, de préférence supérieure à 270 000g/mol, encore plus préférentiellement supérieure à 400 000 g/mol.

2. Utilisation selon la revendication 1 caractérisée en ce que les séquences polyoxyalkylènes E présentent un nombre de motifs i d'au moins 25, de préférence d'au plus 1000, encore plus préférentiellement compris entre 200 et 400.

3. Utilisation selon l'une des revendications 1 ou 2 caractérisée en ce que la teneur T en poids des copolymères multiblocs en séquences polyoxyalkylènes E est d'au moins 3 %, de préférence d'au plus 50 %, encore plus préférentiellement comprise entre 5 et 20 %.

4. Utilisation selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisée en ce que les chaînons des séquences polyoxyalkylènes E des copolymères multi-blocs sont choisies parmi les chaînons de formules suivantes :



20 , R pouvant être un groupement méthyle ou éthyle.

5. Utilisation selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisée en ce que les séquences polyoxyalkylènes E sont des séquences de polyoxyde d'éthylène.

25 6. Utilisation selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisée en ce que les séquences polymères hydrosolubles A des copolymères multi-blocs sont issues de la polymérisation de l'acide acrylique, de l'AMPS ou de l'acrylamide.

30 7. Utilisation selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisée en ce que X est un atome de soufre et Y est un atome d'oxygène.

8. Utilisation selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisée en ce que la teneur en copolymère thermoépaississant dans le milieu à épaissir est d'au plus 15 % en poids, de préférence d'au moins 0,5 %.

35 9. Utilisation selon l'une quelconque des revendications précédentes dans l'industrie papetière, dans l'industrie de la peinture, dans les fluides de nettoyage industriel, dans

- les fluides hydrauliques et particulièrement les lubrifiants à base aqueuse ou dans les fluides de forage et de cimentation des puits de pétrole.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/FR 96/01373

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 C10M119/18 C10M119/06 C10M173/02 C09K7/02 C09D7/12
E21B33/13 C08G81/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C10M C09K C09D E21B C08G

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP,A,0 583 814 (PUMPTech) 23 February 1994 cited in the application see claims ---	1-9
A	EP,A,0 539 256 (RHONE POULENC CHIMIE) 28 April 1993 cited in the application see claims 1-10 ---	1-7
A	EP,A,0 629 649 (SOFITECH) 21 December 1994 see claims -----	1-9



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

26 November 1996

Date of mailing of the international search report

1 2. 12. 96

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+ 31-70) 340-3016

Authorized officer

Boeker, R

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Inte [redacted] lication No

PCT/FR-96/01373

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP-A-0583814	23-02-94	FR-A- 2694939	25-02-94
		CA-A- 2105184	21-02-94
		JP-A- 6206954	26-07-94
		NO-A- 932955	21-02-94

EP-A-0539256	28-04-93	FR-A- 2682957	30-04-93

EP-A-0629649	21-12-94	FR-A- 2706471	23-12-94
		NO-A- 942257	19-12-94

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Document Internationale No
PCT/FR 96/01373

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE

CIB 6 C10M119/18 C10M119/06 C10M173/02 C09K7/02 C09D7/12
E21B33/13 C08G81/02

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 6 C10M C09K C09D E21B C08G

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	EP,A,0 583 814 (PUMPTech) 23 Février 1994 cité dans la demande voir revendications ---	1-9
A	EP,A,0 539 256 (RHONE POULENC CHIMIE) 28 Avril 1993 cité dans la demande voir revendications 1-10 ---	1-7
A	EP,A,0 629 649 (SOFITECH) 21 Décembre 1994 voir revendications -----	1-9

☐ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

- *A* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- *E* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- *L* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- *O* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- *P* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- *T* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- *X* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- *Y* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- *&* document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

26 Novembre 1996

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

1 2. 12. 96

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+ 31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Boeker, R

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

De l'Inventeur Internationale No

PCT/FR 96/01373

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP-A-0583814	23-02-94	FR-A- 2694939	25-02-94
		CA-A- 2105184	21-02-94
		JP-A- 6206954	26-07-94
		NO-A- 932955	21-02-94
EP-A-0539256	28-04-93	FR-A- 2682957	30-04-93
EP-A-0629649	21-12-94	FR-A- 2706471	23-12-94
		NO-A- 942257	19-12-94

THIS PAGE BLANK (USPTO)